

## Humínové kyseliny - prínos pre environmentálny výskum

Mária Skybová<sup>1</sup>

### Humic acids – a benefit for the environmental research

The ecological situation established in the world at the present has brought about a dramatic increase in the need for the production of humic materials. Humic acids are more and more widely used in agriculture, medicine and veterinary medicine as biologically active and antitoxic facilities, remedies having the stimulating and protective effects upon the organism when its physiological functions are disturbed. They contribute to the growth of plants, are responsible for the structure and physical-chemical properties of soil, and are involved in the majority of surface phenomena that occur in soils.

**Kľúčové slová:** humínové látky, humínové kyseliny, pôda.

### Úvod

Humínové látky sú pravdepodobne najrozšírenejšie prírodné organické zlúčeniny na zemskom povrchu (Klučáková, et al., 2001), ktoré vznikli chemickým a biologickým rozkladom organickej hmoty a syntetickou činnosťou mikroorganizmov (Stevenson, 1982; Senesi, Miano, 1994). Sú pokladané za najdôležitejší zdroj organického uhlíka v pôdnom i vodnom prostredí (Senesi, Loffredo, 1999) a majú kľúčovú úlohu v prírode, pretože prispievajú k rastu rastlín, sú zodpovedné za štruktúru a fyzikálno-chemické vlastnosti pôdy a tiež sa spájajú s väčšinou povrchových javov, ktoré v pôde nastávajú (Stevenson, 1994).

Zaujímavým názorom prispeli k problematike humínových látok v roku 1963 Dubach a Mehton, ktorí vyhlásili, že „pravdepodobne neexistujú dve molekuly humínových látok, ktoré by si boli navzájom podobné“. K rovnakým, alebo aspoň podobným záverom dospeli aj iní autori. Napríklad v roku 1976 Gjessing povedal, že „každá molekula humusu môže byť iná“. V roku 1994 Stevenson uviedol, že „pokiaľ vôbec nejaké molekuly humínových látok sú presne rovnaké, tak je ich len veľmi málo“.

Humínové látky sú si príbuzné hoci nie úplne identické, vysokomolekulové polyméry. Podľa tejto predstavy rozdiely medzi humínovými a fulvokyselinami môžu byť vysvetlené rozdielnou molekulovou hmotnosťou, počtom funkčných skupín (karboxylové, fenolové) a stupňom polymerizácie (www.humintech.com).

Predpokladané pomery sú zobrazené v tabuľke 1, kde môžeme vidieť, že obsah uhlíka a kyslíka, kyslosť a stupeň polymerizácie sa menia s narastajúcou molekulovou hmotnosťou, ako aj iné charakteristiky.

Tab. 1. Charakteristika humusových látok (BLUME, 1990).

Tab. 1. Characteristics of humus substances (BLUME, 1990).

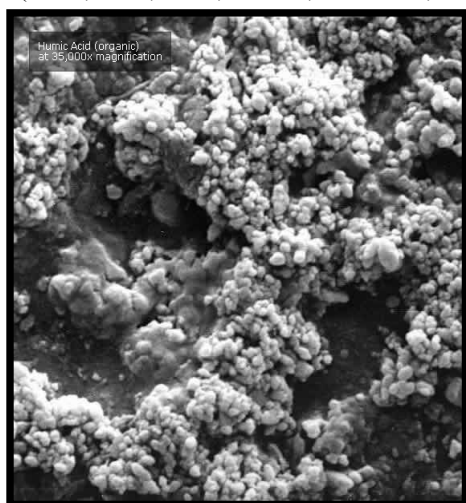
Vlastnosti	Fulvokyseliny	Humatomelánové	Humínové kyseliny		Humíny
		kyseliny	hnedé	sivé	
farba	žltá-žltohnedá	hnedá	silno hnedá	hnedočierna	čierna
obsah C [%]	43 - 52	58 - 62	50 - 60	58 - 62	> 60
obsah N [%]	0,5 - 2	4 - 5	3 - 5	5 - 8	
molek.hmotnosť	800 - 900	----->	narastajúca	----->	do 100 000
vnútorné väzby	slabé	←-----		----->	silné
funkčné skupiny	viac	←-----	cca 25 %	----->	menej
kyslý charakter	silný	←-----		----->	slabý
pohyblivosť	vysoká	←-----		----->	nízka
výskyt	v kys. pôdach s níz. biolog. aktivitou		v pôdach bohatých na živiny s vyššou biologickou aktivitou		

### Humínové kyseliny – výskyt, štruktúra a vlastnosti

Humínové kyseliny (HK) sú všadeprítomné prirodzene sa vyskytujúce polyméry, ktoré sú dôležitými prekursorami kerogénov, bituménov, ropy a uhlia (Tissot, Welte, 1978; Van Krevelen, 1961). Vyskytujú sa v pôdach, sedimentoch (Shapiro, 1957), rašeline, uhlí, riekach, moriach, rastlinách a korálových skeletoch (Susic, et al., 1991; Klein, et al., 1990). Zvyšujú pôdnu úrodnosť (Maggioni, et al., 1987), urýchľujú fotodegradáciu pesticídov a znižujú toxicitu ťažkých kovov (Christmas, Gjessing, 1983). Znižujú účinnosť

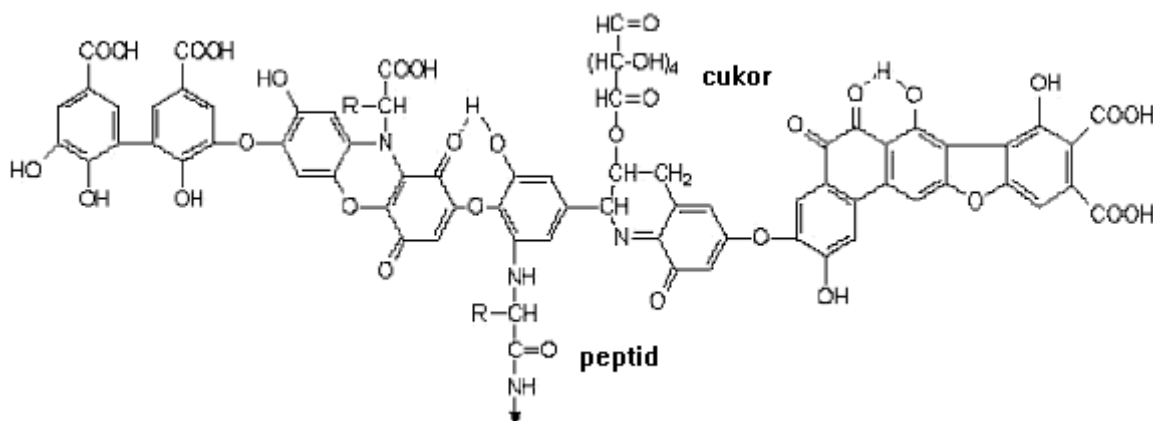
<sup>1</sup> Ing. Mária Skybová, Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 13. 12. 2006)

produkcie oxidov hliníka (Susic, Armstrong, 1990) a produkciu karcinogénov počas rafinácie vody po ťažbe rúd (Huck, et al., 1987; Farmer, Pisaniello, 1985).



Obr. 1. Humínová kyselina pri 35 000 x zväčšení.  
Fig. 1. Humic acid at 35,000 x magnification.

Humínové kyseliny sú všeobecne považované za komplexné aromatické makromolekuly, v ktorých spojenie medzi aromatickými skupinami zaisťujú aminokyseliny, aminocukry, peptidy a alifatické zlúčeniny. Hypotetická štruktúra humínovej kyseliny (Obr. 2) obsahuje voľné a viazané fenolické skupiny -OH, chinónové štruktúry, dusíkové a kyslíkové atómy vo funkcii mostíkov a karboxylové skupiny umiestnené na aromatických kruhoch



Obr. 2. Predpokladaná štruktúra humínových kyselín (Novák, 2001).  
Fig. 2. Expected structure of humic acids (Novák, 2001).

Molekuly humínových látok majú hlavne vďaka karboxylovým a hydroxylovým skupinám záporný náboj. V závislosti od pH a iónovej sily roztoku, v ktorom sa nachádzajú, dochádza tiež k zmene tvaru týchto polyelektrolytov. V roztoku s vysokým pH alebo nízkou iónovou silou sú totiž rozťahnuté v dôsledku tzv. intramolekulárnej repulzie medzi zápornými skupinami v rámci jednotlivých molekúl. Súčasne pôsobí tzv. intermolekulárna repulzia medzi zápornými skupinami susediacich molekúl, ktoré tak v silne alkalických roztokoch vytvárajú pravé roztoky. Pri pH < 7 alebo vysokej iónovej sile sú polyelektrolyty humínových látok stočené do klobiek a vytvárajú agregáty, čo vysvetľuje vyzrážanie humínových kyselín v kyslom prostredí, na rozdiel od kyslejších a teda aj zápornejších fulvokyselín. To znamená, že veľkosť makromolekúl humínových látok je premenlivá a ako taká ťažko definovateľná (Škvarla, 2000).

Humínové kyseliny sú charakterizované ako organické zlúčeniny, ktoré sa získavajú z alkalického pôdneho extraktu pôsobením silných kyselín (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Majú vyššiu molekulovú hmotnosť, obsahujú viac aromatických častíc a karboxylových skupín ako fulvokyseliny. Humínové kyseliny sú vo vode slabo rozpustné a s viacmocnými kationmi vytvárajú ťažko rozpustné zlúčeniny - humáty. Kyslý charakter humínových kyselín, a tým aj ich schopnosť výmeny kationov, závisí od prítomnosti -COOH skupín a v malej miere aj od alkoholových a fenolových -OH skupín. Množstvo týchto funkčných skupín je v humínových kyselinách mierne nižšie ako pri fulvokyselinách (Scheffer a Schachtschabel, 1998).

Schopnosť viazať prechodné kovy je jednou z najvýznamnejších vlastností humínových látok. V prírodných systémoch tieto látky môžu viazať znečisťujúce kovy, a následne tak významným spôsobom ovplyvňovať také procesy ako sú transportné javy, toxicita, regeneračné a čistiace procesy týchto systémov a pod. (Klučáková, et al., 2000; Warwick, 1992). Je pravdepodobné, že v prírodných systémoch pri určitej hodnote pH a iónovej sile s prítomnými kovmi prednostne reagujú vždy určité typy molekúl humínových látok, ich určité frakcie (Powell, Town, 1992).

Prvkové zloženie humínových kyselín je premenlivé, čo potvrdzujú práce Aleksandrovej (1970), Konovovej (1963) a ďalších.

Tab. 2. Prvkové zloženie humínových kyselín.

Tab. 2. Element composition of humic acids.

zdroj hmot. [%]	Aleksandrova	Konovova	Feldbeck	Steelink
uhlík	52 - 62	52 - 65	54	53,8 - 58,7
vodík	2,8 - 5,8	2 - 5,5	5	3,2 - 6,2
kyslík	31 - 39	30 - 33	37	32,8 - 38,2
dušík	1,7 - 4,9	3,5 - 5,5	4	0,8 - 4,3
popoloviny	4 - 6			

### Využitie humínových kyselín

Vo svete existuje množstvo výrobkov na báze humínových kyselín, ktoré sa využívajú v rámci živočíšnej aj rastlinnej výroby (Vaško, Szanislo, 2004), ale aj na odstraňovanie ťažkých kovov a znečisťujúcich látok z vodných tokov a podzemných vôd (Sanjay, et al., 1995).

Najdôležitejšou črtou humínových kyselín je ich schopnosť viazať nerozpustné kovové ióny, oxidy, hydroxidy a uvoľňovať ich pomaly, keď si to rastliny vyžadujú. Na základe týchto vlastností sú humínové kyseliny známe tromi typmi vplyvov: fyzikálnym, chemickým a biologickým.

**Fyzikálne vplyvy:** Humínové kyseliny fyzikálne menia štruktúru pôdy.

- Zabráňujú stratám živín v piesočnatých pôdach, zlepšujú zvetrávanie v ťažkých pôdach a zadržiavajú vodu.
- Zamedzujú vzniku pôdnych prasklín a pôdnej erózii schopnosťou zlučovať koloidy.
- Napomáhajú pôdnemu uvoľňovaniu a rozpadu, a tým aj nárastu prevzdušňovania, ako aj pôdnej spracovateľnosti.

**Chemické vplyvy:** Humínové kyseliny chemicky menia fixačné vlastnosti pôdy.

- Neutralizujú kyslé aj zásadité pôdy, regulujú hodnoty pH pôd.
- Zlepšujú a optimalizujú príjem živín a vody rastlinami.
- Zvyšujú pufrčné schopnosti pôdy.

**Biologické vplyvy:** Humínové kyseliny biologicky stimulujú rastliny a aktivitu mikroorganizmov.

- Stimulujú rastlinné enzýmy a zvyšujú ich produkciu.
- Pôsobia ako organické katalyzátory v mnohých biologických procesoch.
- Podporujú rast a bujnenie vhodných pôdnych mikroorganizmov.

**Ekologické vplyvy:** Humínové látky umožňujú užitočné a efektívne riešenia environmentálnych problémov a ochrany prírody.

- Rozvinutý koreňový systém s obsahom HK predchádza príjmu dusičnanov a pesticídov do pôdnej vody.
- HK redukujú problém zasoľovania pri aplikácii vo vode rozpustných minerálnych hnojív.
- HK sú efektívnym spôsobom v boji proti pôdnej erózii ([www.Humintech.com](http://www.Humintech.com)).

### Záver

Humínové látky, konkrétne humínové kyseliny, sa vďaka svojim výhodným vlastnostiam javia ako potencionálne vhodné pre detoxikáciu látok kontaminujúcich životné prostredie. Majú tiež uplatnenie v rastlinnej ale i živočíšnej výrobe pri zvyšovaní produktivity. Dôležitá je najmä skutočnosť, že sú to prírodné látky a nezaťažujú životné prostredie.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-51-035505

### Literatúra - References

- Aleksandrova, V. D.: Mozaičnosť, rastitelných soobshčestv jeho dinamik. *Vladimir*, 1970.
- Blume, H. P.: Handbuch des Bodenschutzes. *Verlag Ecomed, Landsperg/Lech*, 1990.
- Dubach, P., Mehta, N. C.: The chemistry of soft humic substances. *Soils and Fertilizers*, 26, 1963, 293.
- Farmer, V. C., Pisaniello, D. L.: Against an aromatic structure for soil fulvic acid. *Nature*, 313, 1985, 474.
- Gjessing, E. J.: Characterization of Aquatic Humus. Ann Arbor Science, *Ann Arbor, Michigan*, 1976.
- Han, S., et al.: New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 58, 2003, 131.
- Hseu, Y. C., Yang, H. L.: The Effects of Humic Acid-Arsenate Complexes on Human Red Blood Cells, *Environmental Research*, 89, 2002, 131.
- Huang, W. J., Yeh, H. H.: Reaction of chlorine with NOM adsorbed on powdered activated carbon, *Water Research*, 33, 1999, 65.
- Huck, P. M., et al.: Assessment of the products of reactions of drinking water disinfectants with humic substances and trace organic contaminants. *Science of the Total Environment*, 62, 1987, 315.
- Hur, J., Schlautman, M. A.: Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 2004, 264.
- Christman, R. F., Gjessing, E.: Aquatic and Terrestrial Humic Materials, *Ann Arbor Science*, 1983, 517.
- Klein, R., Loya, Y., Gvirtzman, G., Isdale, P., Susic, M.: Seasonal rainfall in the Sinai Desert during the late Quaternary inferred from fluorescent bands in fossil corals. *Nature*, 345, 1990, 145.
- Klučáková, M., a kol.: Properties and Reactivity of Humic and Fulvic Acids. *Journal of Polymer Materials*, 17, 2000, 337.
- Klučáková, M., Kučerík, J., Pekař, M.: Charakterizace huminových látek izolovaných z jihomoravských lignitů, 53. zjazd chemických spoločností – Zborník príspevkov, *Banská Bystrica*, 2001.
- Kononova, M.: Soil Organic Matter, *Pergamon, London*, 1966.
- Maggioni, A., Varanni, Z., Nardi, S., Pinton, R.: Action of soil humic matter on plant roots: Stimulation of ion uptake and effects on (Mg<sup>2+</sup>+K<sup>+</sup>) ATPase activity. *The Science of the Total Environment*, 62, 1987, 355.
- Novák, J., Kozler, J., Janoš, P., Čížiková, J., Tokarová, V., Madronová, L.: Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field: I. Preparation and characterisation. *Reactive and Functional Polymers*, 47, 2001, 101.
- Powell, H. K. J., Town, R. M.: Solubility and fractionation of humic acid; effect of pH and ionic medium. *Analytica Chimica Acta*, 267, 1992, 47.
- Sanjay, H. G., et al.: Proceedings of the Environmental Technology Through Industry Partnership Conference *Volume II, USA*, 1995, 411.
- Senesi, M., Miano, T. D.: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health. *Elsevier, Amsterdam*, 1994.
- Senesi, N., Loffredo, E.: The Chemistry of Soil Organic Matter. Sparks, Soil Physical Chemistry. *CRC Press, Boca Raton*, 1999, 242 - 345.
- Shapiro, J.: Chemical and Biological Studies on the Yellow Organic Acids of Lake Water. *Limnology and Oceanography*, 11, 1957, 161.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P.: Lehrbuch der Bodenkunde 14. ed. Stuttgart, *Enke*, 1998, 494.
- Stevenson, F. J.: Humus Chemistry. *Wiley, New York*, 1982.
- Stevenson, F. J.: Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reaction. *John Wiley & Sons, New York*, 1994, 443.
- Susic, M., Armstrong, L.G.: High-performance liquid chromatographic determination of humic acid in sodium aluminate solution. *Journal of Chromatography*, 502, 1990, 443.
- Susic, M., Boto, K., Isdale, P.: Fluorescent humic bands in coral skeletons originate from terrestrial runoff, *Marine Chemistry*, 33, 1991, 91.
- Škvarla, J.: Environmentálne častice, *Štroffek, Košice*, 2000, 110.
- Tissot, B. P., Welte, D. H.: Petroleum Formation and Occurrence, *Springer-Verlag, Berlin*, 1978.
- Van Krevelen, D. W.: Coal, *Elsevier, Amsterdam*, 1961.
- Vaško, L., Szaniszló, J.: Humínové kyseliny- Prírodné látky vo výžive zvierat a rastlín. XIII. Medzinárodné sympóziu O Ekológii vo vybraných aglomeráciách Jelšavy - Lubeník a Stredného Spiša, *Hrádok*, 4.-5. november 2004, 152 - 154.

Warwick, P., Hall, T.: High-performance liquid chromatographic study of nickel complexation with humic and fulvic acids in an environmental water. *Analyst*, 117, 1992, 151.  
[www.humintech.com](http://www.humintech.com): Industry & Humic Acids Based Products.